

**PRODUCTION OF QUARTZ GLASS FIBER** 2)

Patent Number: JP62297236  
Publication date: 1987-12-24  
Inventor(s): OOTA HIRONORI; others: 01  
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD  
Requested Patent: ☒ JP62297236 ←  
Application Number: JP19860139217 19860617  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C03B37/016; C03B8/02  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To produce the titled fiber having excellent tensile strength in high productivity, by hydrolyzing a silicon alkoxide and calcining the resultant gel fiber under a specific condition.  
**CONSTITUTION:** A solution of a silicon alkoxide (e.g. ethyl silicate) is hydrolyzed and the solution is spun in the course of gelation reaction to obtain a gel fiber. The fiber is subjected to the primary calcination at  $\leq 600$  deg.C in an oxidizing atmosphere under a tension of  $100-10,000\text{g/mm}^2$  and then to the secondary calcination at  $600-1,100$  deg.C for 10sec-10hr under a tension of  $100-10,000\text{g/mm}^2$  to obtain the objective quartz fiber having an average tensile strength of  $60-80\text{kg/mm}^2$ .

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**

Atm 20716-827

発明  
自他特許

文 献	704
資 料	
配布先	服部 山崎

③ 日本国特許庁 (J P)

④ 特許出願公開 CGF

⑤ 公開特許公報 (A)

昭62-297236

⑥ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑦ 公開 昭和62年(1987)12月24日

C 03 B 37/016

8216-4G

8/02

7344-4G

// G 02 B 6/00

S-7370-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑧ 発明の名称 石英ガラス繊維の製造方法

⑨ 特 願 昭61-139217

⑩ 出 願 昭61(1986)6月17日

⑪ 発 明 者 太 田 博 紀 横浜市港北区篠原東1の10の17  
 ⑫ 発 明 者 新 井 太 吉 横浜市旭区鶴ヶ峰2の59の1  
 ⑬ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ⑭ 代 理 人 弁理士 村 繁 郎 外1名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

石英ガラス繊維の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) シリコンアルコキシドの溶液を加水分解し、ゲル化反応中の溶液よりゲル状繊維を形成し、該ゲル状繊維を焼成して石英ガラス繊維を製造する方法において、前記ゲル状繊維に 100~10,000g/cm<sup>2</sup> の圧力を印加しつつ、600℃より低い温度で酸化雰囲気中において第1次焼成を行った後、前記 100~10,000g/cm<sup>2</sup> の圧力を印加しつつ 800~1100℃の温度範囲で第2次焼成を行なうことを特徴とする石英ガラス繊維の製造方法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、250℃以上 600℃未満の範囲の温度で第1次焼成を行うことを特徴とする石英ガラス繊維の製造方法。

(3) 特許請求の範囲第1項において、前記ゲル

状繊維を 1500℃/min. 以下の昇温速度で室温より 400℃以上 600℃未満の範囲の温度に昇温することにより第1次焼成を行うことを特徴とする石英ガラス繊維の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は石英ガラス繊維の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

加水分解によりゲル化反応中のアルコキシド溶液よりゲル状繊維を形成しこれを焼成することにより無機繊維を製造する方法が知られている。この方法により作花ら(溶剤協会誌 86, (1976), 532)は石英ガラス繊維の製造を試みている。即ちシリコンテトラエトキシド、水、エタノール、塩酸を適当な比に混合し、加水分解重合反応を促進させた後、ゲル化する前の粘性を示す溶液にガラス棒を浸漬して、それを手で引き上げる方法によりゲル状繊維を紡糸する。このゲル状繊維は、100℃/hr. の昇温速度

で1000℃まで加熱することにより石英ガラス繊維となる。これら従来技術の問題点は、(1)ゲル状繊維中に残存する有機物が加熱時に抜けきらずに繊維内部で炭化すること、(2)この炭化を防ぐために昇温速度を小さくする必要があり、その結果として生産性が上がらないこと、(3)製造された繊維の引張強度が小さいことが挙げられる。

#### [発明の解決しようとする問題点]

本発明の目的は、従来技術が有していた前述の問題点を解決しようとするものである。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明は、シリコンアルコキシドの溶液を加水分解し、ゲル化反応中の溶液よりゲル状繊維を形成し、該ゲル状繊維を焼成して石英ガラス繊維を製造する方法において、前記ゲル状繊維に100~10,000g/cm<sup>2</sup>の圧力を印加しつつ600℃より低い温度で酸化雰囲気中において第1次焼成を行った後、前記100~10,000g/cm<sup>2</sup>の圧力を印加しつつ600~1100℃の範囲の温度で第

2次焼成を行うことを特徴とする石英ガラス繊維の製造方法である。

また本発明は、前記第1次焼成を、250℃以上600℃未満の範囲の温度で酸化雰囲気中において行うことを特徴とする石英ガラス繊維の製造方法である。

また本発明は、第1次焼成を、前記ゲル状繊維を酸化雰囲気中において1500℃/min.以下の昇温速度で室温より400℃以上600℃未満の範囲の温度に昇温することにより行うことを特徴とする石英ガラス繊維の製造方法である。

ゲル状繊維の焼成が収縮を伴うため、本発明において、該ゲル状繊維に印加される圧力が100g/cm<sup>2</sup>未満では引張強度の向上がなくまた10Kg/cm<sup>2</sup>を超えると繊維の破断を生じるのでいずれも好ましくない。より望ましい範囲は上記範囲中で、100~1000g/cm<sup>2</sup>である。かかる圧力は、ゲル状繊維の焼成が収縮を伴うための焼成の開始時から終了時まで該繊維に印加することが望ましい。

るようになった。

充分な強度を得るための焼成としては600~1100℃の温度範囲で行うことが必要であるが、これを室温から一気に行うと、ゲル状繊維中の有機物が抜け切るのに先立って該ゲル状繊維の緻密化がかなり進み、得られた石英ガラス繊維は残存有機物が炭化し残留することにより着色したものとなる。そこで本発明においてはゲル状繊維の焼成を第1次焼成と第2次焼成の2段階で行うことを適切とするものである。即ち第1次焼成はゲル状繊維から残存する有機物を分解し、炭素を焼失させるものであり、第1次焼成後に行う第2次焼成は、炭素を焼失させた後のゲル状繊維の焼結を促進させ所望の強度を有する石英ガラス繊維を得るものである。

本発明において発明者は、250℃以上600℃未満の温度範囲でゲル状繊維を加熱することにより前記第1次焼成を行うことを提案するものである。この焼成に必要な時間は温度によって異なるが、およそ250℃から600℃程度であ

焼成されるゲル状繊維は通常複数本の単繊維からなっている。前記ゲル状繊維は、ゲル化反応中のアルコキシド溶液から紡糸された複数本の単繊維を紡糸の直後に集束して形成される。前記繊維の形成から引続いて焼成処理をすることも可能であるが、一旦チューブあるいはボビン等に捲取った後、さらに捲取しを行って焼成処理をすることもできる。紡糸から焼成処理までに前記繊維を構成する単繊維の何本かはたるみをもったりまた摩擦等の原因により切断されていることがあり、この場合前記繊維に圧力を与えるべく印加した全体の力は同じでも単繊維1本当たりにかかる圧力あるいはまた1cm<sup>2</sup>当たりにかかる力は、前記単繊維のたるみがない場合や切断されていない場合に比し大きい。本出願人はかかる単繊維の切断の防止、毛羽の発生の防止あるいは捲取しの容易さ等を目的として紡糸直後の繊維に施す油剤を開発した。該油剤処理により、焼成処理にあたってゲル状繊維に従前より全体として大きな力を印加することができ

る。

また前記第1次焼成のためのゲル状繊維の加熱条件として、本願発明者等は1500℃/min.を超えない昇温速度で室温から400~600℃未満の温度に昇温することを提案するものである。またさらに好ましい昇温速度の範囲は約1000℃/min.である。昇温速度が1500℃/min.を超えると前記したように残留炭素による着色、あるいはまたゲル状繊維中の残存有機物の発火(急激な燃焼)による繊維の切断または強度劣化といった問題が生じる。この昇温加熱を空気中のような酸化雰囲気で行えばゲル状繊維中の残存有機物は熱分解され易く、このとき酸素濃度は高い方が好ましい(例えば酸素100%)。

一方第2次焼成は第1次焼成後のゲル状繊維の焼結を促進させ所望の強度を有する石英ガラス繊維を得るためのものであって、600~1100℃の温度範囲で加熱を行う。この加熱を行う時間が10秒未満では焼結不十分のために十分な強度が得られず、10時間を超えると強度の劣化を

で1000℃/min.の昇温速度で昇温し、急冷したところ、透明な石英ガラス繊維が得られた。この繊維の室温での引張強度は平均61kg/mm<sup>2</sup>( $\sigma/\bar{x}=0.13$ )であった。次いで上記の方法によりゲル状繊維を製造し、それに張力を印加することなしに上記の雰囲気、温度条件で焼成した。この石英ガラス繊維の引張強度は25kg/mm<sup>2</sup>( $\sigma/\bar{x}=0.29$ )であった。

#### 実施例2

実施例1と同様の方法によりゲル状繊維を製造し、これを350g/mm<sup>2</sup>の張力下、酸素中にて室温から550℃まで1000℃/min.の昇温速度で昇温し、引き続き850℃まで1100℃/min.の昇温速度で昇温し、急冷したところ透明な石英ガラス繊維が得られた。この繊維の室温での引張強度は平均83kg/mm<sup>2</sup>( $\sigma/\bar{x}=0.14$ )であった。また上記ゲル状繊維を350g/mm<sup>2</sup>の張力下、空気中で上記の温度条件で焼成した。この石英ガラス繊維は一部茶色に着色したが、強度は平均

ひき起こす。好ましい加熱時間は15秒~10時間である。該加熱時間は前記した加熱の温度、その他全般的な製造条件等を考慮して決めることができる。

第1次焼成から第2次焼成に至る昇温速度に格別の制限はない。また第2次焼成における600~1100℃での加熱は、その温度範囲内であれば一定の温度に保つ必要はなく、例えば600~1100℃まで15秒でもよいし、800℃で15秒でもよい。

#### 【実施例】

##### 実施例1

シリコンアルコキシドとしてエチルシリケート  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  46.2重量%、濃硝酸0.2%、水5.6%、エチルアルコール47.5%からなるシリコンアルコキシド溶液を82℃で3hr.蒸留法による合成で紡糸液を用意し、ゲル状繊維を紡糸装置によって形成させた。該繊維を150g/mm<sup>2</sup>の張力下、空気中にて室温から450℃まで500℃/min.の昇温速度で昇温し、引き続き900℃ま

60kg/mm<sup>2</sup>( $\sigma/\bar{x}=0.15$ )であった。

##### 実施例3

実施例1と同様の方法によりゲル状繊維を製造し、これを980g/mm<sup>2</sup>の張力下、酸素中にて室温から590℃まで600℃/min.の昇温速度で昇温し、引き続き1050℃まで1500℃/min.の昇温速度で昇温し、急冷したところ透明な石英ガラス繊維が得られた。この繊維の室温での引張強度は平均70kg/mm<sup>2</sup>( $\sigma/\bar{x}=0.12$ )であった。

##### 実施例4

シリコンアルコキシドとしてエチルシリケート  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  58.2重量%、濃硝酸0.2%、水11.8%、エチルアルコール30.0%からなるシリコンアルコキシド溶液を82℃で4hr.蒸留法による合成で紡糸液を用意し、ゲル状繊維を紡糸装置によって形成させた。それを、120g/mm<sup>2</sup>の張力下酸素中にて室温から420℃まで1700℃/min.の昇温速度で昇温し、引き続き800℃で3分加熱し、急冷したところ、透明な石英ガラ

ス繊維が得られた。この繊維の室温での引張強度は平均 $79\text{kg}/\text{mm}^2$  ( $\sigma/\bar{x} = 0.11$ )であった。  
比較例1

実施例4と同様の方法により製造したゲル状繊維を、張力を印加することなしに実施例4と同じ雰囲気、温度条件で焼成した。この石英ガラス繊維の室温での引張強度は平均 $28\text{kg}/\text{mm}^2$  ( $\sigma/\bar{x} = 0.25$ )であった。  
比較例2

実施例4と同様の方法により製造したゲル状繊維を $120\text{g}/\text{mm}^2$ の張力下、酸素中にて室温から $420^\circ\text{C}$ まで $2000^\circ\text{C}/\text{min.}$ の昇温速度で昇温し、引き続き $800^\circ\text{C}$ で3分加熱し、急冷したところ、茶色に着色した石英ガラス繊維が得られた。この繊維の室温での引張強度は平均 $42\text{kg}/\text{mm}^2$  ( $\sigma/\bar{x} = 0.34$ )であった。  
比較例3

実施例4と同様の方法により製造したゲル状繊維を $120\text{g}/\text{mm}^2$ の張力下、酸素中にて室温から

ら、透明な石英ガラス繊維が得られた。この繊維の室温での引張強度は平均 $39\text{kg}/\text{mm}^2$  ( $\sigma/\bar{x} = 0.37$ )であった。

#### 【発明の効果】

(1) 本発明によれば、引張強度が大巾に向上する。特にシリコンアルコキシドを出発原料として使用し、石英ガラス繊維を製造する場合、従来の方法によるものは引張強度が平均 $40\sim 60\text{kg}/\text{mm}^2$ であるが、本発明によるものは平均 $60\sim 80\text{kg}/\text{mm}^2$ と向上する。

(2) 本発明によれば引張強度の値のばらつきが小さくなる。これは焼成中に繊維に所定の張力を印加しないと、繊維は自由な形に収縮し、屈曲部を有する。このような箇所では引張強度は低下するために、ばらつきも大きくなる。そこで張力の印加により繊維の屈曲を防止すると、標準偏差 $\sigma$ と平均 $\bar{x}$ の比は、従来 $\sigma/\bar{x} = 0.3\sim 0.5$ であったものが $\sigma/\bar{x} = 0.1\sim 0.2$ に減少する。

$420^\circ\text{C}$ まで $700^\circ\text{C}/\text{min.}$ の昇温速度で昇温し、引き続き張力を開放して $800^\circ\text{C}$ で3分間加熱し、急冷したところ、透明な石英ガラス繊維が得られた。この繊維は多少屈曲しており、室温での引張強度は平均 $44\text{kg}/\text{mm}^2$  ( $\sigma/\bar{x} = 0.26$ )であった。

#### 比較例4

実施例4と同様の方法により製造したゲル状繊維を $120\text{g}/\text{mm}^2$ の張力下、酸素中にて室温から $420^\circ\text{C}$ まで $700^\circ\text{C}/\text{min.}$ の昇温速度で昇温し、引き続き $800^\circ\text{C}$ で12時間加熱し、急冷したところ、透明な石英ガラス繊維が得られた。この繊維の室温での引張強度は平均 $48\text{kg}/\text{mm}^2$  ( $\sigma/\bar{x} = 0.25$ )であった。

#### 比較例5

実施例4と同様の方法により製造したゲル状繊維を $120\text{g}/\text{mm}^2$ の張力下、酸素中にて室温から $420^\circ\text{C}$ まで $700^\circ\text{C}/\text{min.}$ の昇温速度で昇温し、引き続き $800^\circ\text{C}$ で8秒加熱し、急冷したところ、

(3) 本発明によれば、焼成時間の大幅な短縮により生産性が向上し、コストダウンが可能となる。従来ゲル状繊維中の有機物を完全に除去し、着色のないしかも高強度を有する石英ガラス繊維を得るために数時間の加熱が必要とされていたが、本発明ではこれに数分間を要するだけであり、高い生産性が得られる。

代理人

名